

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-051438

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl. G03G 5/14
 G03G 5/06
 G03G 5/10
 G03G 21/18

(21)Application number : 11-223060

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 05.08.1999

(72)Inventor : NAGASAKA HIDEAKI
 ISHII SHUJI(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, ITS PRODUCTION, PROCESS
 CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stabilize the potential even in endurance test and environmental change and to prevent the generation of both positive and negative ghosts by incorporating a polymer prepared by a cellulose resin and a specific zirconium compound or by the cellulose resin, zirconium alkoxide and a specific compound.

SOLUTION: In an electrophotographic photoreceptor formed by laminating an intermediate layer and a photosensitive layer on a conductive supporting body, the photoreceptor has an intermediate layer containing a polymer formed of the cellulose resin and a zirconium compound expressed by formula I, $(R_1O)_m-Zr-L_n$ or of cellulose resin, zirconium alkoxide and a compound expressed by formula II. In the formula I, R1 represents hydrogen or an alkyl group, L represents an organic group, each of (m) and (n) can be different in the case of plurality and $(m) > 0$, $(n) > 0$. In the formula II, each of R2 and R4 represents either of an alkyl group, hydroxide group or the like and R3 represents an alkylene group.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



6 2 0 0 1 0 1 3 0 0 0 1 0 5 1 4 3 8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-51438

(P2001-51438A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 G 5/14	1 0 1	G 0 3 G 5/14	1 0 1 D 2 H 0 6 8
5/06	3 7 1	5/06	1 0 1 E 2 H 0 7 1
5/10		5/10	3 7 1
21/18		15/00	B
			5 5 6
		審査請求 未請求 請求項の数16	〇 L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-223060

(22) 出願日 平成11年8月5日 (1999.8.5)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 長坂 秀昭

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 石井 周二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 穰平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、その製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】

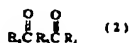
【課題】 経時変化によりゲル化せず、ポットライフが良く、成膜性、密着性が良好であり、耐久試験及び環境変動によっても電位が安定し、ポジ及びネガの両ゴーストが発生しない電子写真感光体、その製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供する。

【解決手段】 中間層がセルロース樹脂及び式 (1) で表されるジルコニウム化合物、もしくはセルロース樹脂、ジルコニウムアルコキサイド及び式 (2) で表される化合物より生成される重合体を含有する電子写真感光体、その製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置。

(R₁O) m-Zr-Ln (1)

式中、R₁は水素又はアルキル基を表し、Lは有機基を表し、m>0、n>0である。

【化1】

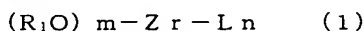


式中、R₂及びR₄はアルキル基、水酸基又はアルコキシ基を表し、R₃はアルキレン基を表す。

1

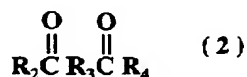
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に、中間層及び感光層を積層してなる電子写真感光体において、中間層がセルロース樹脂及び下記一般式 (1) で表されるシリコニウム化合物、もしくはセルロース樹脂、ジルコニウムアルコキサイド及び下記一般式 (2) で表される化合物より生成される重合体を含有することを特徴とする電子写真感光体。



(式中、 R_1 は水素もしくはアルキル基を表し、 L は有機基を表し、 m 、 n が複数の場合は異なってもよく、 $m > 0$ 、 $n > 0$ である)

【化 1】



(式中、 R_2 及び R_4 はアルキル基、水酸基及びアルコキシ基のいずれかを表し、それぞれ異なってもよい。 R_3 はアルキレン基を表す)

【請求項 2】 中間層のセルロース樹脂／シリコニウム化合物もしくはセルロース樹脂／ジルコニウムアルコキサイドの重量比が $1/99 \sim 50/50$ である請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 中間層のセルロース樹脂がアルコール可溶性である請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 中間層のセルロース樹脂がアルキルセルロースである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 中間層のセルロース樹脂がヒドロキシアルキルセルロースである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 導電性支持体がアルミニウム又はアルミニウム合金をホーニング処理したものである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 導電性支持体がアルミニウム又はアルミニウム合金上に導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜を有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 前記導電性金属酸化物が酸化錫、酸化チタン及び硫酸バリウム微粒子である請求項 7 に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】 感光層が、 $CuK\alpha$ の X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含む請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の電子写真感光体。

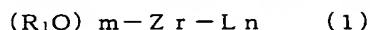
【請求項 10】 感光層が、 $CuK\alpha$ の X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶形のクロロガリウムフタロシアニンを含む請求項

2

1 ～ 8 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 11】 感光層が、 $CuK\alpha$ の X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニンを含む請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 12】 導電性支持体上に、中間層及び感光層を積層してなる電子写真感光体の製造方法において、中間層を形成する溶液がセルロース樹脂、水及び下記一般式 (1) で表されるシリコニウム化合物、もしくはセルロース樹脂、水、ジルコニウムアルコキサイド及び下記一般式 (2) で表される化合物を含有し、セルロース樹脂／シリコニウム化合物もしくはセルロース樹脂／ジルコニウムアルコキサイドの重量比が $1/99 \sim 50/50$ であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法。



(式中、 R_1 は水素もしくはアルキル基を表し、 L は有機基を表し、 m 、 n が複数の場合は異なってもよく、 $m > 0$ 、 $n > 0$ である)

【化 2】



(式中、 R_2 及び R_4 はアルキル基、水酸基及びアルコキシ基のいずれかを表し、それぞれ異なってもよい。 R_3 はアルキレン基を表す)

【請求項 13】 一般式 (1) で表したジルコニウム化合物中の n が $n < 4$ である請求項 12 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 14】 一般式 (2) で表した化合物のモル数がジルコニウムアルコキシドのモル数の 4 等量未満である請求項 12 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段及び転写工程後の電子写真感光体上に残るトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも一つ的手段と共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 16】 請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された電子写真感光体にトナーで現像する現像手段及び電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、経時変化によりゲ

3

ル化せず、ポットライフが良く、成膜性、密着性が良好である電子写真感光体の製造方法、及び長波長領域において十分な高感度を有し、耐久試験及び環境変動によっても電位が安定し、ポジ及びネガの両ゴーストが発生しない電子写真感光体及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真感光体は、基本的には帯電及び光を用いた露光により潜像を形成する感光層と、その感光層を設けるための導電性支持体からなっている。

【0003】しかし、導電性支持体上に直接感光層を形成した場合、導電性支持体表面の汚れ、形状や性状の不均一、粗さはそのまま感光層の成膜ムラとなって現れ、その結果得られる画像に白抜け、黒点、濃度ムラ等が発生するという問題が生じる。更に、導電性支持体との密着性確保、感光層の電氣的破壊の保護、感光層へのキャリア注入性の改良等のために直ちに感光層を塗布形成するよりも、導電性支持体と感光層の間に中間層を設けることが行われてきた。

【0004】中間層を形成する材料として、例えば、ポリアミド（特開昭46-47344号公報、特開昭52-25638号公報及び特開昭58-95351号公報）、ポリエステル（特開昭52-20836号公報及び特開昭54-26738号公報）、ポリウレタン（特開昭49-10044号公報及び特開昭53-89435号公報）、カゼイン（特開昭55-103556号公報）、ポリペフチド（特開昭53-48523号公報）、ポリビニルアルコール（特開昭52-100240号公報）、ポリビニルピロリドン（特開昭48-30936号公報）、酢酸ビニル-エチレン共重合体（特開昭48-26141号公報）、無水マレイン酸エステル重合体（特開昭52-10138号公報）、ポリビニルブチラル（特開昭57-90639号公報及び特開昭58-106549号公報）、第四級アンモニウム塩含有重合体（特開昭51-126149号公報及び特開昭56-60448号公報）等が知られている。

【0005】しかし、これら樹脂は多くの場合、吸湿性が高く、外界の湿度により抵抗値も大きく変化し、樹脂単独で中間層を形成した場合、残留電位の増加や低温低湿下及び高温高湿下の環境における電子写真感光体の電気特性の変動が生じ、画像欠陥の改善も十分でなかった。

【0006】そこで、抵抗値が環境変化に依存しにくい樹脂として、架橋性の樹脂を中間層に用いる提案もなされている。例えば、メラミン樹脂を用いる例（特開平4-22966号公報、特公平4-31576号公報及び特公平4-31577号公報）、フェノール樹脂を用いる例（特開平3-48256号公報）、エポキシ樹脂を用いる例（特開昭52-121325号公報）等が知られている。しかし、これらの方法は抵抗値の環境依存性

4

は比較的小さいが、絶対値が高く残留電位上昇の原因となったり、繰り返し使用の際に環境依存性が大きくなっていく等の問題が生じる。

【0007】また、特開昭61-94057号公報には有機金属化合物を用いることが、また特開平2-189559号公報にはジルコニウムとシラン化合物の混合物よりなる硬化膜が好ましいことが開示されている。これら無機系の中間層を用いた場合、高温高湿や低温低湿等の環境下においても電気特性は比較的安定し、抵抗値も残留電位を大幅に上昇させることはない。また、特開平7-281469号公報には導電性支持体からのホール注入阻止や密着性向上のため、シラン化合物及びジルコニウム化合物にセルロース樹脂を添加した例が開示され、特開平2-124673号公報及び特開平5-273777号公報には、上記硬化膜のクラックを減少させるためにブチラル樹脂をジルコニウム及びシランの無機成分に対して5~25wt%の範囲で添加することで塗工液がゲル化することなく電位が安定し、画像欠陥のない電子写真感光体が開示されている。

【0008】上記のように、中間層により導電性支持体の欠陥等に起因する電子写真感光体の特性低下、白抜け、黒点等の画像欠陥の防止や耐久及び環境変動における感度の低下を防ぐ検討が行われてきた。

【0009】現在、電子写真装置に用いられている光源は半導体レーザーが主流であり、電子写真感光体中の電荷発生層に用いる電荷発生材料もその半導体レーザーの発振波長の790nm前後という比較的長波長に感度を持つ材料が検討されている。その中でも長波長光に対して感度を有する、アルミクロロフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシバナジルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン及びオキシチタニウムフタロシアニン等の各種金属フタロシアニンあるいは無金属フタロシアニンについて多くの研究がなされている。

【0010】また、このうち多くのフタロシアニン化合物は様々な結晶形を有することが知られており、例えば、無金属フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 x 型及び τ 型等があり、銅フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型及び x 型等があることが一般的に知られている。その他、結晶形の違いが電子写真特性（感度や耐久時の電位安定性等）や塗料化した場合の塗料特性にも大きな影響を与えることも一般に知られている。

【0011】特に、長波長の光に対して高い感度を有するオキシチタニウムフタロシアニンやクロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニンに関しても上述のごとく無金属フタロシアニンや銅フタロシアニン等、他のフタロシアニンと同様に多くの結晶形が存在する。例えば、オキシチタニウムフタロシアニンに

関しては、特開昭59-49544号公報(USP4, 444, 861)、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報(USP4, 728, 592)、特開昭62-67094号公報(USP4, 664, 997)、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-198067号公報及び特開昭64-17066号公報、クロロガリウムフタロシアニンに関しては、特開平1-221459号公報、特開平5-98181号公報、特開平5-194523号公報、特開平5-247361号公報、特開平6-73303号公報、特開平7-53891号公報及び特開平7-207171号公報、ヒドロキシガリウムフタロシアニンに関しては、特開平5-236007号公報、特開平5-279591号公報、特開平6-93203号公報、特開平6-279698号公報及び特開平7-53892号公報等に各々、異なる結晶型が開示されている。

【0012】これらのオキシチタニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン及びヒドロキシガリウムフタロシアニンを電荷発生層に用いた電子写真感光体は、非常に高感度であり、かつ赤外領域にまで感度を有しているが、高感度ゆえ励起された分子及び発生キャリアの絶対数が多く、帯電-露光を繰り返す電子写真プロセスにおいて電荷分離を起こさない励起種、電子、ホール等が電子写真感光体中に残存し易く、一種のメモリーとして電位変動を起こし易いという欠点がある。

【0013】現在、プリンターでよく使用されている暗部電位部分を非現像部とし明部電位部分を現像部分とする負帯電現像プロセス(いわゆる反転現像系)を用いた場合についてメモリーが画像に与える現象を説明する。

【0014】例えば、露光時に発生した電子が中間層内や感光層と中間層の界面に残存し、次の露光時に発生キャリア数が減少すると、前プリント時に光が当たった印字部分の感度が遅くなり次プリント時に全面黒画像を取ると、印字部分が白く浮き出る、いわゆるネガゴースト現象が顕著に現れてしまう。このネガゴーストは、電子写真感光体を暗所に放置した後などのプリント初期の段階で多く見られる現象である。

【0015】逆に、前プリント時に光が当たった印字部分の感度が速くなり次プリント時に全面黒画像を取ると、印字部分が黒く浮き出る、いわゆるポジゴースト現象が起こる場合もある。このポジゴーストの例では、露光時に感光層にホールが残存し、次の露光時に発生するホールと合わせ感度自体が速くなる時に発生したり、残存している励起種が次の帯電時に電荷分離を起こし帯電電位が低下する場合等がある。また、ポジゴーストは、プリント枚数が多くなる程顕著になる傾向にある。前述のネガゴーストとあわせ、電子写真感光体によっては初期段階においてはネガゴーストが発生しプリントを続けていくとポジゴーストに変化していく電子写真感光体や

初期からポジゴーストが発生する電子写真感光体等の様々である。

【0016】ネガ、ポジ両ゴーストの発生メカニズムは非常に複雑であり詳細は不明であるが、感光層と直接接している中間層によってそのゴーストの発生は大きく変化する。ゴースト低減の提案として、中間層に多環キノン、ペリレン等を含有させた例(特開平8-146639号公報)、メタロセン化合物と電子吸引性化合物、メラミン樹脂を用いた例(特開平10-73942号公報)、金属酸化物微粒子とシランカップリング剤を用いた例(特開平8-22136号公報)、シランカップリング剤で表面処理した金属酸化物微粒子を用いた例(特開平9-258469号公報)等が知られている。

【0017】また、上記ゴースト現象は、導電性の支持体上に直接感光層を形成した場合に比較し、中間層を用いた電子写真感光体において特に発現し易い。つまり、前述したように、導電性支持体の欠陥に起因する電子写真感光体の特性低下、白抜けや黒点の防止、耐久及び環境変動における感度の低下を防ぐために用いられた中間層が、逆に新たなゴーストという画像欠陥を招いていると考えられる。

【0018】本発明者の検討によれば、これまでに公報で開示された中間層及びその塗工液は下記4つの特性の一部は改善されているが、いずれかの特性を犠牲にしているという欠点があった。

1. 経時変化によりゲル化せず、ポットライフが良い、
2. 成膜性、密着性が良好である、
3. 耐久試験及び環境変動によっても電位が安定する、
4. ポジ及びネガの両ゴーストが発生しない。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、経時変化によりゲル化せず、ポットライフが良く、成膜性、密着性が良好である中間層塗工液を用い、長波長領域において十分な高感度を有し、耐久試験及び環境変動によっても電位が安定し、ポジ及びネガの両ゴーストが発生しない電子写真感光体、その製造方法、及びその電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、導電性支持体上に、中間層及び感光層を積層してなる電子写真感光体において、中間層がセルロース樹脂及び下記一般式(1)で表されるシリコニウム化合物、もしくはセルロース樹脂、ジルコニウムアルコキサイド及び下記一般式(2)で表される化合物より生成される重合体を含有する電子写真感光体が提供される。

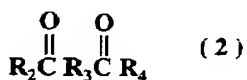
【0021】 $(R_1O)_m - Z - r - L_n$ (1)

式中、 R_1 は水素もしくはアルキル基を表し、 L は有機基を表し、 m 、 n が複数の場合は異なってもよく、 $m > 0$ 、 $n > 0$ である。

7

【0022】

【化3】



【0023】式中、 R_2 及び R_4 はアルキル基、水酸基及びアルコキシ基のいずれかを表し、それぞれ異なってもよい。 R_3 はアルキレン基を表す。

【0024】また、本発明に従って、導電性支持体上に、中間層及び感光層を積層してなる電子写真感光体の製造方法において、中間層を形成する溶液がセルロース樹脂、水及び上記一般式(1)で表されるシリコニウム化合物、もしくはセルロース樹脂、水、ジルコニウムアルコキサイド及び上記一般式(2)で表される化合物を含有し、セルロース樹脂/シリコニウム化合物もしくはセルロース樹脂/ジルコニウムアルコキサイドの重量比が1/99～50/50である電子写真感光体の製造方法が提供される。

【0025】更に、本発明に従って、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0027】一般式(1)及び(2)中、アルキル基としてはメチル基、エチル基及びプロピル基等が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基等が挙げられ、アルキレン基としては1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基及び1, 4-ブチレン基等が挙げられる。

【0028】一般式(1)中、Lで表した有機基としては、アセチルアセトン及び2, 4-ヘプタンジオン等のβ-ジケトン類、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル及びアセト酢酸ブチル等のケトエステル類、乳酸、酢酸、サリチル酸及びリンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸類、乳酸メチル、乳酸エチル、サリチル酸エチル及びリンゴ酸エチル等のカルボン酸類又はヒドロキシカルボン酸エステル類、ジエチレングリコール、オクタンジオール及びヘキサジオール等のグリコール類、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトアルコール類等から水素や水酸基が一部抜けた残基が好ましい。

【0029】一般式(1)で表したジルコニウム化合物としては、これらの残基がジルコニウムと結合したものが好ましい。例えば、カルボン酸基を持つ酢酸等は、エステル結合でジルコニウムと結合し、β-ジケトン類等はジルコニウムと共有結合及び配位結合でキレート化合物の状態になっていると考えられる。

【0030】一般式(1)で表したジルコニウム化合物としてはnがn<4であることが好ましく、具体例とし

8

ては、ジルコニウムトリ-n-ブトキサイドペンタンジオネート、ジルコニウムジ-n-ブトキサイド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、ジルコニウムトリイソプロポキサイドペンタンジオネート、ジルコニウムジイソプロポキサイド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、ジルコニウムトリ-n-ブトキサイドエチルアセトアセテート、ジルコニウムジ-n-ブトキサイド(ビスエチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリ-n-ブトキサイドメチルアセトアセテート、ジルコニウムジ-n-ブトキサイド(ビスメチルアセトアセテート)、ジルコニウムジイソプロポキサイドビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、ジルコニウムビス(トリエタノールアミン)ジ-n-ブトキサイド、ジルコニウムラクテート、メタクリレートジルコニウムブトキサイド、ステアリレートジルコニウムブトキサイド及びイソステアレートジルコニウムブトキサイド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】一般式(2)で表した化合物のモル数は、ジルコニウムアルコキシドのモル数の4等量未満で有ることが好ましい。

【0032】一般式(2)で表した化合物は、上記β-ジケトン類及びケトエステル類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】セルロース樹脂としては、いかなるものでも良いが、溶解性、体積抵抗率の環境変動等の点から、特にアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースが好ましく、セルロース樹脂/シリコニウム化合物の重量比は1/99～50/50である。上記の割合を超えると樹脂の吸湿性の影響が大きくなり、環境変動に対して感光体特性が大きく依存すると共にポジゴーストが発生し、逆にシリコニウム化合物の割合が大きい場合には塗工時にムラが生じ易く密着性も低下する。

【0034】これらの樹脂は単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】本発明で示しているように、セルロース樹脂、水及び式(1)で示したジルコニウム化合物、もしくはセルロース樹脂、水、ジルコニウムアルコキサイド及び式(2)で示した化合物の好ましい混合比よりなる溶工液を用い形成された中間層は、いかなる環境においても電気特性ひいては白抜け、黒ボチ等の画像特性、密着性が良好であり、導電性の支持体表面の影響を受けず、更には高感度で電荷発生量の多いオキシチタニルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン及びヒドロキシガリウムフタロシアニンを用いてもゴーストが発生しない電子写真感光体を提供できる。

【0036】本発明におけるオキシチタニウムフタロシアニンのCuKαのX線回折パターンは、図1に示すようにブラッグ角(2θ±0.2°)の9.0°、14.2°、23.9°及び27.1°の位置に強いピークを

9

示す。上記ピークは、ピーク強度の強い上位4点をとったものであり、主要なピークとなっている。

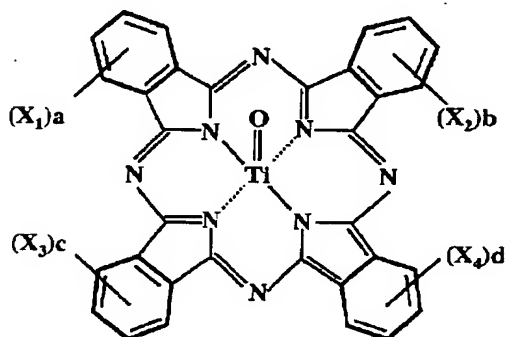
【0037】図1のX線回折図において特徴的なことは、上記4点のピークのうち、 27.1° のピークが1番強く、 9.0° のピークが2番目に強い。また、 17.9° の位置に上記4点より弱いピークがあり、更に弱いピークが 13.3° の位置にある。また $10.5^\circ \sim 13.0^\circ$ 、 $14.8^\circ \sim 17.4^\circ$ 及び $18.2^\circ \sim 23.2^\circ$ の範囲には実質的にピークがない。

【0038】なお、本発明においてX線回折のピーク形状は、製造時における条件の相違によって、また測定条件等によって、僅かではあるが異なり、例えば各ピークの先端部はスプリットする場合もありうる。図1の場合には 9.0° のピークの山は 9.4° 付近に、また 14.2° のピークの山は 14.1° 付近に別のスプリットしたピークが見られる。

【0039】本発明の用いられるオキシチタニウムフタロシアニンの構造は、以下の構造で表される。

【0040】

【化4】



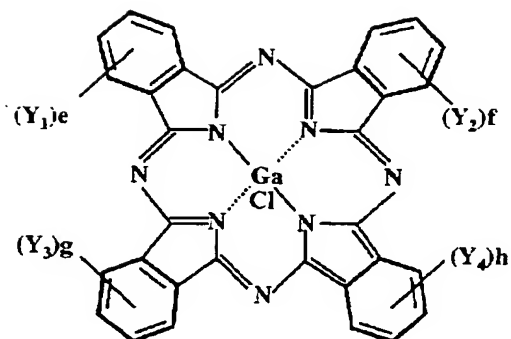
【0041】式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はC1又はBrを表し、a、b、c及びdは0～4の整数である。

【0042】また、本発明の用いられるクロロガリウムフタロシアニンは、CuK α のX線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.2° 強いピークを有し以下の構造で表される。

【0043】

【化5】

10

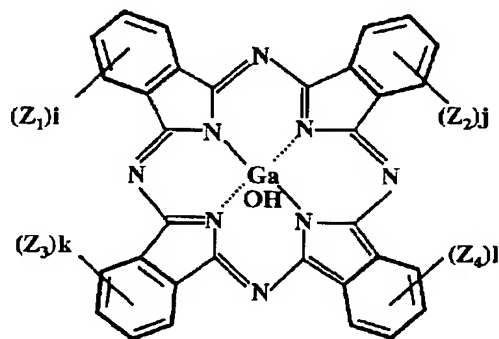


【0044】式中、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 はC1又はBrを表し、e、f、g及びhは0～4の整数である。

【0045】また、本発明の用いられるヒドロキシガリウムフタロシアニンは、CuK α のX線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.4° 及び 28.2° 強いピークを有し以下の構造で表される。

【0046】

【化6】



【0047】式中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 はC1又はBrを表し、i、j、k及びlは0～4の整数である。

【0048】本発明における導電性支持体は、その表面を適度に粗らした支持体が用いられ、具体的にはアルミニウム又はアルミニウム合金をホーニング処理した支持体もしくはアルミニウム又はアルミニウム合金上に導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜を有する支持体を用いることが好ましい。

【0049】近年は、特にレーザービームを応用したプリンター、LED、液晶シャッターを応用したプリンター等の開発が盛んに行われているが、導電性支持体表面が平滑面である場合、レーザー光の干渉と云われる現象を生じ、画像上に所謂干渉縞を生ずる。この干渉縞を防止するために、各種の技術が検討されているが、最も有効な技術の一つとして、支持体を粗面化する方法が挙げられる。

【0050】また、粗面化によって導電性支持体の表面積が増加し中間層との間に十分な接着強度が得易く、良好な耐久性能も得られる。本発明においては、樹脂量を変化させることで密着性はコントロールできるが、干渉

11

縞を防止するためには導電性支持体が粗面化されていることが好ましく、上記の加工をした支持体を用いることで白抜けやゴースト等が発生せず画像品質を維持したまま干渉縞の発生を抑制できる。

【0051】ホーニング処理としては、乾式及び湿式での処理方法があるがいずれを用いてもよい。湿式ホーニング処理は、水等の液体に粉末状の研磨剤を懸濁させ、高速度で導電性支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、表面粗さは吹き付け圧力、速度、研磨剤の量、種類、形状、大きさ、硬度、比重及び懸濁温度等により制御することができる。同様に、乾式ホーニング処理は、研磨剤をエアにより、高速度で導電性支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、湿式ホーニング処理と同じように表面粗さを制御することができる。これら湿式又は乾式ホーニング処理に用いる研磨剤としては、炭化ケイ素、アルミナ、鉄及びガラスビーズ等の粒子が挙げられる。

【0052】導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜をアルミニウム又はアルミニウム合金の支持体に塗布し導電性支持体とする方法では、導電性皮膜中にはフィラーとして、導電性微粒子からなる粉体を含有する。この方法では、導電性微粒子を皮膜中に分散させることでレーザー光を乱反射させ干渉縞を防ぐと共に、塗布前の支持体の傷や突起等を隠蔽する効果もある。微粒子には酸化チタン、硫酸バリウム等が用いられ、必要によってはこの微粒子に酸化錫等で導電性被覆層を設けることにより、フィラーとして適切な比抵抗としている。導電性微粒子粉体の比抵抗は、 $0.1 \sim 1000 \Omega \text{ cm}$ が好ましく、更には $1 \sim 1000 \Omega \text{ cm}$ が好ましい。

【0053】本発明において、粉体比抵抗は三菱油化製の抵抗測定装置ロレスタ AP (L o r e s t a A P) を用いて測定した。測定対象の粉体は、 500 kg/cm^2 の圧力で固めてコイン状のサンプルとして上記測定装置に装着した。微粒子の平均粒径は $0.05 \sim 1.0 \mu \text{m}$ が好ましく、更には $0.07 \sim 0.7 \mu \text{m}$ が好ましい。本発明において、微粒子の平均粒径は遠心沈降法により測定した値である。フィラーの含有量は、導電性皮膜層に対して $1.0 \sim 90$ 重量% が好ましく、更には $5.0 \sim 80$ 重量% が好ましい。導電性被覆層には、必要に応じてフッ素あるいはアンチモンを含有してもよい。

【0054】本発明の導電性皮膜に用いられる結着樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド酸、ポリビニールアセタール、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂あるいはポリエステル等が好ましい。これらの結着樹脂は単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの結着樹脂は、支持体に対する接着性が良好であると共に、本発明で使用するフィラーの分散性を向上させ、かつ成膜後の耐溶剤性が良好で

12

ある。上記樹脂の中でも特にフェノール樹脂、ポリウレタン及びポリアミド酸が好ましい。

【0055】導電性皮膜は、例えば浸漬法あるいはマイヤーバー法等による溶剤塗布法で形成することができる。導電性皮膜の厚みは、 $0.1 \sim 30 \mu \text{m}$ が好ましく、更には $0.5 \sim 20 \mu \text{m}$ が好ましい。また、導電性皮膜の体積抵抗率は $1 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以下が好ましく、更には $1 \times 10^{12} \Omega \text{ cm} \sim 1 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$ が好ましい。本発明において、体積抵抗率はアルミニウム板上に測定対象の導電性皮膜を塗布し、更にこの皮膜上に金の薄膜を形成して、アルミニウム板と金薄膜の両電極間を流れる電流値を pA メーターで測定して求めた。導電性皮膜には、被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体以外に、酸化亜鉛や酸化チタン等の粉体からなるフィラーを含有してもよい。更に、表面性を高めるためにレベリング剤を添加してもよい。

【0056】次に、本発明に用いる電子写真感光体の感光層について説明する。

【0057】本発明の感光層としての光導電層の構成は、電荷発生材料と電荷輸送材料の両方を含有する単層型であっても、電荷発生材料を含有する電荷発生層と電荷輸送材料を含有する電荷輸送層に分離した積層型でもよいが、電子写真特性的には積層型であることが好ましい。

【0058】以下に、積層型の電子写真感光体を例にとり説明する。

【0059】積層型の電子写真感光体の構成としては、導電性支持体や中間層上に電荷発生層、電荷輸送層をこの順に積層したものと、逆に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層したものが有る。

【0060】積層型電子写真感光体の電荷輸送層は、主鎖又は側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン及びフェナントレン等の構造を有する多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、オキサジアゾール及びピラゾリン等の含窒素環化合物、ヒドラゾン化合物及びブチリル化合物等の電荷輸送材料を成膜性を有する樹脂に溶解させた塗工液を用いて形成される。

【0061】このような成膜性を有する樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル及びポリアリレート等が挙げられる。電荷輸送層の厚さは、 $5 \sim 40 \mu \text{m}$ が好ましく、特に $10 \sim 30 \mu \text{m}$ が好ましい。

【0062】感光層の電荷発生層は、電荷発生材料である本発明のオキシチタニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン及びヒドロキシガリウムフタロシアニン等を適当な結着樹脂溶液と共に分散し塗布、乾燥することによって得られる。なお電荷発生層は、結着樹脂を用いずに蒸着によって設けることもできる。ここで用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、フェ

13

ノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニリデン及びアクリロニトリル共重合体樹脂等が挙げられる。このような電荷発生層の膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $0.01\sim 3\mu\text{m}$ が好ましい。

【0063】また、本発明における感光層の表面に傷や摩耗等の機械的な損傷を防止する意味で保護層を設けることも可能である。

【0064】保護層を構成する材料としては、例えば、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアクリルエーテル、ポリアセタール、フェノール、アクリル、シリコーン、エポキシ、ユリア、アリル、アルキッド、ブチラール、フェノキシ及びホスファゼン等の樹脂又はアクリル変性エポキシ、アクリル変性ウレタン及びアクリル変性ポリエステル樹脂等の熱硬化型樹脂や光硬化型樹脂等が挙げられる。保護層の膜厚としては $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0065】以上の各層に用いられる樹脂中には、クリーニング性及び耐摩耗性等の改善のためにポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素系グラフトポリマー、シリコーン系グラフトポリマー、フッ素系ブロックポリマー、シリコーン系ブロックポリマー及びシリコーン系オイル潤滑剤を含有させてもよい。

【0066】また、保護層の抵抗制御の目的で導電性酸化スズ及び導電性酸化チタン等の粉体を分散させてもよい。更に、耐候性を向上させる目的で、酸化防止剤及び紫外線吸収剤等の添加物を加えてもよい。

【0067】図2に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いた電子写真装置の概略構成を示す。

【0068】図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強調変調された露光光4を受ける。こうして感光体1の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0069】形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期して取り出されて給紙された転写材7に、感光体1の表面に形成保持されているトナー画像が転写手段6により順次転写されていく。

14

【0070】トナー画像の転写を受けた転写材7は、感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0071】像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光光10により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0072】本発明においては、上述の電子写真感光体1、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構成要素のうち、複数のものを容器11に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくとも一つを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段12を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジとすることができる。

【0073】また、露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0074】本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、FAX、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0075】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は重量部を示す。

【0076】以下の実施例1～4及び比較例1～9に関して1mm角の基盤の目状に切り込みを入れた後、マイラーテープを張り付け剥離試験を行った。マイラーテープ上に残った感光層が3%未満の場合を◎、5%未満の場合を○、10%未満の場合を△、10%以上の場合を×として表1の密着性の項目にその結果を示した。

【0077】また、光量及び帯電設定を変えられるように改造したヒューレット・パッカード（株）社製プリンターLaserJet 4000に、作製した電子写真感光体を設置し、暗部電位及び露光部電位を低温低湿（ $15^{\circ}\text{C}/10\%\text{Rh}$ ）、高温高湿（ $30^{\circ}\text{C}/80\%\text{Rh}$ ）環境下で測定し、画像評価を行い、更に5000枚プリント後にも同様な評価を行った。その結果を表1

15

(低温低湿結果)及び表2(高温高湿結果)に示した。なお、白抜け及び黒ボチの画像評価及びゴーストの評価は、全く見られなかった場合には◎、多少観察されるが実用上は問題がない場合には○、問題視される可能性がある場合には△、悪い場合には×とした。

【0078】また、液安定性として、用いた中間層液を固形分濃度が変化しないように、2週間大気中で循環させた後の状態を観察し、作製時と変化無ければ○、粘度が20%以上増加していた場合を△、ゲル化が観測された場合を×とし、表1に記した。

【0079】(実施例1) 外径φ30.0mm、内径φ28.5mm、長さ260mmのアルミニウムシリンダー(JISA3003材)をホーニング処理し、超音波水洗浄したものを導電性支持体とした。

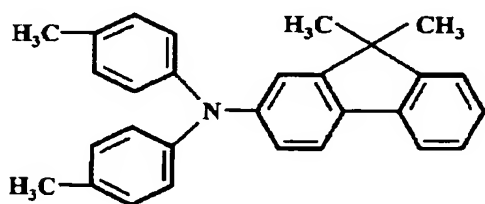
【0080】次に、メトキシエタノール160部にジルコニウムテトラ-n-ブトキシサイドの85重量%ブタノール溶液(関東化学社製)90部を滴下し、メトキシエタノール/水=160部/11部の混合溶液を更に加える。式(2)で示した化合物としてアセト酢酸エチル26部をメタノール200部に加えた溶液を、先ほどのジルコニウムアルコキシサイド/水混合溶液に滴下した後、セルロース樹脂としてエチルセルロース(東京化成工業社製)の10重量%メタノール液7.7部を混合して調製した。この中間層塗工液をアルミニウムシリンダー支持体上に浸漬法で塗布し、150℃で20分間加熱乾燥して、膜厚が0.3μmの中間層を形成した。

【0081】次に、電荷発生材料として図1の結晶パターンを有するオキシチタニウムフタロシアニン顔料4部、ポリビニルブチラル樹脂(商品名:BX-1、積水化学工業株式会社製)2部、シクロヘキサノン34部からなる混合液をサンドミルで8時間分散した後、テトロヒドロフラン60部を加えて電荷発生層用の分散液を調製した。この分散液を中間層上に浸漬法で塗布し、95℃で10分間加熱乾燥して、膜厚が0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0082】次に、下記構造式で示されるトリアリルアミン化合物50部とビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂50部をモノクロルベンゼン400部に溶解した溶液を前記電荷発生層上に浸漬法で塗布し、110℃の雰囲気中で1時間加熱乾燥し、膜厚が25μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製し実施例1とした。

【0083】

【化7】



16

【0084】(実施例2) 中間層の塗工液のセルロース樹脂溶液を16部とした以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例2とした。

【0085】(実施例3) 中間層の塗工液のセルロース樹脂溶液を85部とした以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例3とした。

【0086】(実施例4) 電荷輸送層の膜厚を14μmとした以外は、実施例3と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例4とした。

【0087】(実施例5) 中間層の塗工液のセルロース樹脂溶液を325部とした以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例5とした。

【0088】(実施例6) ジルコニウムテトラ-n-ブトキシサイドの代わりにジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリ-n-プロポキシサイド(チッソ社製)77部、エチルセルロース(東京化成工業社製)の10重量%メタノール液を325部とし、アセト酢酸エチルを加えなかった以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例6とした。

【0089】(実施例7) 中間層の塗工液のセルロース樹脂溶液を765部とした以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例7とした。

【0090】(実施例8~12) 中間層の塗工液のアセト酢酸エチル26部をアセチルアセトン20部に、セルロース樹脂としてヒドロキシプロピルセルロース(東京化成工業製)を用いた以外は、実施例1~5と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例8~12とした。

【0091】(実施例13) 中間層の塗工液のジルコニウムテトラ-n-ブトキシサイドをジルコニウムジ-n-ブトキシサイド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)の60%ブタノール溶液(チッソ社製)128部としアセト酢酸エチルを加えなかった以外は、実施例5と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例13とした。

【0092】(実施例14) 中間層の塗工液のアセト酢酸エチル26部の代わりにアセチルアセトン20部を用いた以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例14とした。

【0093】(実施例15~28) 酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体(商品名:P-1、三井金属工業(株)、被覆率50重量%、粉体比抵抗700Ωcm)120部とレゾール型フェノール樹脂(商品名:プライオーフェンJ-325、大日本インキ化学工業(株)製、固形分70重量%)70部と2-メトキシ-1-プロパノール100部とからなる溶液を約20時間ボールミルで分散し、導電性樹脂粒子分散層用塗工液を調製した(この塗工液に含有するフィラーの平均粒径は0.22μmであった)。この液を外径φ29.92mm、内径φ28.5mm、長さ260mmのアルミニウムシリンダー上に浸漬コーティング法によって塗布し、140℃で30分間加熱硬化する

17

ことにより、膜厚が $15\mu\text{m}$ の導電性樹脂粒子分散層を形成し、これを導電性支持体とした。導電性支持体を上記のように代えた以外は実施例1～14と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例15～28とした。

【0094】（実施例29～35）電荷発生材料として、以下の製造例1に従って合成したクロロガリウムフタロシアニン結晶4部、ポリビニルブチラル樹脂（商品名：BX-1、積水化学工業株式会社製）2部、テトラヒドロフラン34部からなる混合液をサンドミルで8時間分散した後、酢酸ブチル60部を加えて電荷発生層用の分散液を調製した。この分散液を電荷発生層の塗工液とし、中間層上に浸漬法で塗布し、 95°C で10分間加熱乾燥して、膜厚が $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した以外は、実施例22～28と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例29～35とした。

【0095】（製造例1） α -フタロジニトリル73g、三塩化ガリウム25g、 α -クロロナフタレン400mlを窒素雰囲気下 200°C で4時間反応させた後、 130°C で生成物をろ過した。得られた生成物をN,N'-ジメチルホルムアミドを用いて 130°C で1時間分散洗浄した後、ろ過し、メタノールで洗浄後乾燥し、クロロガリウムフタロシアニンを45g得た。ここで得られたクロロガリウムフタロシアニン10gを1mmφのガラスビーズ450gと共にミリング処理を室温（ 22°C ）下、24時間行った。ベンジルアルコール300gを加え再びミリング処理を20時間行った。このクロロガリウムフタロシアニンは、CuK α のX線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.2° に強いピークを有していた。

【0096】（実施例36～42）電荷発生材料を下記の製造例2に従って合成したヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶7部をポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレックBX-1、積水化学工業株式会社製）4部をテトラヒドロフラン100部に溶解した液に添加し、1mmφのガラスビーズを用いたサンドミルで6時間分散し、これに100部の酢酸ブチルを加えて、希釈した。この分散液を電荷発生層の塗工液とし、中間層上に塗布した後、 100°C で10分間乾燥して、膜厚が $0.25\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した以外は、実施例22～28と同様にして電子写真感光体を作製し、実施例36～42とした。

【0097】（製造例2） α -フタロジニトリル73g、三塩化ガリウム25g、 α -クロロナフタレン400mlを窒素雰囲気下 200°C で4時間反応させた後、 130°C で生成物をろ過した。得られた生成物をN,N'-ジメチルホルムアミドを用いて 130°C で1時間分散洗浄した後、ろ過し、メタノールで洗浄後乾燥し、クロロガリウムフタロシアニンを45g得た。

【0098】ここで得られたクロロガリウムフタロシア

18

ニン15gを 10°C の濃硫酸450gに溶解させ、氷水2300g中に攪拌下に滴下して再析出させた後、ろ過した。2%アンモニア水で分散洗浄後、イオン交換水で十分に水洗した後、濾別、乾燥して低結晶性のヒドロキシガリウムフタロシアニンを13g得た。

【0099】次に、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン10g、N,N'-ジメチルホルムアミド300gを1mmφのガラスビーズ450gと共にミリング処理を室温（ 22°C ）下、6時間行った。

【0100】この分散液により固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニン9.2gを得た。このヒドロキシガリウムフタロシアニンは、CuK α のX線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有していた。

【0101】実施例1～42の中間層塗工液は、液安定性も良く、電子写真感光体とした場合にも、高感度でありながら支持体との密着性が良好であり、環境変化や耐久試験によらず白抜け、黒ボチが無く、ゴーストも発生しない特性を有していることがわかった。

【0102】（比較例1）中間層の塗工液のセルロース樹脂溶液を用いなかった以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、比較例1とした。結果、表1に示したように密着性が劣り、低温低湿環境下でネガゴーストが顕著であった。

【0103】（比較例2）中間層の塗工液のセルロース樹脂溶液を1150部とした以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、比較例2とした。結果、表1及び表2に示したように低温低湿環境下での耐久後のゴーストが顕著であり、高温高湿環境下においても黒ボチが増加していた。

【0104】（比較例3）中間層の塗工液のアセト酢酸エチルを用いなかった以外は、実施例3と同様にして塗工液を作製したが、1時間後にはゲル化し電子写真感光体の作製はできなかった。

【0105】（比較例4）中間層の塗工液の樹脂としてセルロース樹脂の代わりにブチラル樹脂（商品名：エスレックスBM-S、積水化学工業株式会社製）を用いた以外は、実施例10と同様にして電子写真感光体を作製し、比較例4とした。結果、表1及び表2に示したように低温低湿環境下でのネガゴースト、高温高湿環境下においてポジゴーストが顕著であった。

【0106】（比較例5）中間層の塗工液の水を用いなかった以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、比較例5とした。結果、表1及び表2に示したように密着性が多少劣ると共に、低温低湿環境下でのネガゴースト、高温高湿環境下においてポジゴーストが顕著であった。また、3週間ほどでゲル化してしまっ

た。

【0107】（比較例6）中間層の塗工液に3-アミノ

19

プロピルトリメトキシシランを8部加えた以外は、実施例24と同様にして電子写真感光体を作製し、比較例6とした。結果、表1及び表2に示したようにネガゴーストが顕著であった。

【0108】（比較例7）中間層の塗工液のジルコニウムテトラ－n－ブトキサイドに代えてジルコニウムアセチルアセトネードを加え、アセト酢酸エチルを用いなかった以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、比較例7とした。結果、表1及び表2に示したようにネガゴーストが顕著であった。

【0109】（比較例8）電荷発生層の塗工液の電荷発

20

生材料として π 型無金属フタロシアニンを用いた以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、比較例8とした。結果、表1及び表2に示したように感度が低く、黒ボチ、ネガゴーストが顕著であった。

【0110】（比較例9）電荷発生層の塗工液の電荷発生材料として ϵ 型銅フタロシアニンを用いた以外は、実施例24と同様にして電子写真感光体を作製し、比較例9とした。結果、表1及び表2に示したように感度が低く、黒ボチ、ネガゴーストが顕著であった。

【0111】

【表1】

表1 低温低湿環境下での評価結果

試料	密着性	初期				耐久5000枚後				被安定性
		明部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト ネガ	明部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト ネガ	
					ボジ				ボジ	
実施例1	○	700	180	◎	○	700	185	○	◎	○
2	◎	700	185	◎	○	700	190	◎	◎	○
3	◎	695	190	◎	◎	695	195	◎	◎	○
4	◎	695	180	◎	◎	700	180	◎	◎	○
5	◎	700	195	◎	◎	705	185	◎	◎	○
6	◎	705	180	◎	◎	700	185	◎	○	○
7	◎	700	185	◎	○	700	180	◎	○	○
8	○	700	185	◎	○	700	180	◎	◎	○
9	◎	705	195	◎	○	700	180	◎	◎	○
10	◎	690	180	◎	◎	700	190	◎	◎	○
11	◎	700	185	◎	◎	695	185	◎	◎	○
12	◎	700	185	◎	○	700	180	◎	◎	○
13	◎	705	195	○	◎	700	185	◎	○	○
14	◎	700	185	○	○	700	180	◎	○	○
15	○	700	180	◎	○	700	185	○	◎	○
16	◎	700	185	◎	○	700	190	◎	◎	○
17	◎	695	190	◎	◎	695	195	◎	◎	○
18	◎	695	180	◎	◎	700	180	◎	◎	○
19	◎	700	195	◎	◎	705	185	◎	◎	○
20	◎	705	180	◎	◎	700	185	◎	◎	○
21	◎	700	185	◎	○	700	180	◎	○	○

【0112】

【表2】

表1(つづき) 低温低湿環境下での評価結果

試料	密着性	初期					耐久 5000 枚後					液安定性
		明部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト		明部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト		
					ネガ	ポジ				ネガ	ポジ	
実施例 22	○	700	185	◎	○	◎	700	180	◎	◎	◎	○
23	◎	705	195	◎	○	◎	700	180	◎	◎	◎	○
24	◎	690	180	◎	◎	◎	700	190	◎	◎	◎	○
25	◎	700	185	◎	◎	◎	695	185	◎	◎	◎	○
26	◎	700	185	◎	○	◎	700	180	◎	○	◎	○
27	◎	705	195	◎	○	◎	700	185	◎	○	◎	○
28	◎	700	185	○	○	◎	700	180	◎	○	○	○
29	○	700	190	◎	○	◎	700	185	◎	◎	◎	○
30	◎	705	200	◎	○	◎	700	185	◎	◎	◎	○
31	◎	690	185	◎	◎	◎	700	195	◎	◎	◎	○
32	◎	700	190	◎	◎	◎	695	190	◎	◎	◎	○
33	◎	700	190	◎	○	◎	700	185	◎	○	◎	○
34	◎	705	200	◎	○	◎	700	190	◎	○	◎	○
35	◎	700	190	○	○	◎	700	185	◎	○	○	○
36	○	700	185	◎	○	◎	700	180	◎	◎	◎	○
37	◎	705	195	◎	○	◎	700	180	◎	◎	◎	○
38	◎	690	180	◎	◎	◎	700	190	◎	◎	◎	○
39	◎	700	185	◎	◎	◎	695	185	◎	◎	◎	○
40	◎	700	185	◎	○	◎	700	180	◎	○	◎	○
41	◎	705	195	◎	○	◎	700	185	◎	○	◎	○
42	◎	700	185	○	○	◎	700	180	◎	○	○	○

【0113】

【表3】

表1(つづき) 低温低湿環境下での評価結果

試料	密着性	初期					耐久 5000 枚後					液安定性
		明部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト		明部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト		
					ネガ	ポジ				ネガ	ポジ	
比較例 1	×	700	185	◎	×	○	720	220	○	△	△	○
2	◎	700	185	○	△	○	700	180	◎	×	×	○
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	×
4	◎	710	200	△	×	△	720	210	△	×	△	△
5	△	710	190	○	×	△	725	180	△	×	△	△
6	◎	710	185	◎	×	○	725	200	○	△	△	○
7	○	710	185	◎	×	○	725	210	○	×	△	○
8	◎	710	230	△	×	◎	750	290	×	×	○	○
9	◎	710	250	△	×	○	735	290	△	×	△	○

【0114】

【表4】

表2 高温高湿環境下での評価結果

試料	初期					耐久5000枚後				
	明部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト ネガ	ポジ	明部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト ネガ	ポジ
実施例1	700	170	◎	◎	○	700	175	○	◎	○
2	700	175	◎	◎	◎	700	180	◎	◎	◎
3	695	180	◎	◎	◎	695	190	◎	◎	◎
4	695	170	○	◎	◎	700	180	◎	◎	◎
5	700	185	◎	◎	◎	705	185	◎	◎	◎
6	705	170	◎	◎	◎	700	175	◎	◎	◎
7	700	175	○	◎	◎	700	180	○	◎	○
8	700	175	◎	◎	○	700	180	◎	◎	◎
9	705	185	◎	○	◎	700	180	◎	◎	◎
10	690	170	◎	◎	◎	700	180	◎	◎	◎
11	700	175	◎	◎	◎	695	185	◎	◎	◎
12	700	175	◎	○	◎	700	180	◎	○	◎
13	705	185	◎	○	◎	700	185	◎	○	◎
14	700	175	○	○	◎	700	180	◎	○	○
15	700	170	◎	○	◎	700	180	○	◎	◎
16	700	175	◎	○	◎	700	180	◎	◎	◎
17	695	180	◎	◎	◎	695	185	◎	◎	◎
18	695	170	◎	◎	◎	700	180	◎	◎	◎
19	700	185	○	◎	◎	705	185	◎	◎	◎
20	705	170	◎	◎	◎	700	175	◎	◎	◎
21	700	175	○	◎	◎	700	180	◎	○	◎

【0115】

【表5】

表2(つづき) 高温高湿環境下での評価結果

試料	初期					耐久5000枚後				
	明部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト ネガ	ポジ	明部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト ネガ	ポジ
実施例22	700	175	◎	○	◎	700	180	◎	◎	◎
23	705	185	◎	○	◎	700	170	◎	◎	◎
24	690	170	◎	◎	◎	700	180	◎	◎	◎
25	700	175	◎	◎	◎	695	175	◎	◎	◎
26	700	175	◎	○	◎	700	170	◎	○	◎
27	705	185	◎	○	◎	700	175	◎	○	◎
28	700	175	○	○	◎	700	170	◎	○	○
29	700	175	◎	○	◎	700	180	◎	◎	◎
30	705	190	◎	○	◎	700	175	◎	◎	◎
31	690	175	◎	◎	◎	700	185	◎	◎	◎
32	700	180	◎	◎	◎	695	180	◎	◎	◎
33	700	180	◎	○	◎	700	175	◎	○	◎
34	705	190	◎	○	◎	700	180	◎	○	◎
35	700	180	○	○	◎	700	175	◎	○	○
36	700	175	◎	○	◎	700	180	◎	◎	◎
37	705	185	◎	○	◎	700	170	◎	◎	◎
38	690	170	◎	◎	◎	700	180	◎	◎	◎
39	700	175	◎	◎	◎	695	175	◎	◎	◎
40	700	175	◎	○	◎	700	170	◎	○	◎
41	705	185	◎	○	◎	700	175	◎	○	◎
42	700	175	○	○	◎	700	170	◎	○	○

【0116】

【表6】

表2(つづき) 高温高湿環境下での評価結果

試料	初期					耐久5000枚後				
	明部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト		明部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト	
				ネ	ボ				ネ	ボ
比較例 1	700	175	◎	△	△	720	210	○	△	×
2	700	175	△	△	△	700	170	×	○	△
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	710	190	△	△	×	720	200	△	△	×
5	710	180	○	△	×	725	170	△	×	△
6	710	175	◎	△	△	725	200	△	×	△
7	710	175	△	×	○	725	200	○	×	△
8	710	230	△	×	○	750	290	×	×	△
9	710	240	△	×	○	735	280	△	×	△

【0117】

【発明の効果】以上の結果より、本発明の電子写真感光体は高感度でありながら導電性支持体との密着性が良好であり、環境変化や耐久試験によらず白抜け、黒ボチが無く、ゴーストも発生しない特性を有していることが分かった。本発明の電子写真感光体の製造方法によれば、経時変化でゲル化せず、ポットライフが良く、成膜性、密着性が良好である中間層塗工液を用い、長波長領域において十分な高感度を有し、耐久試験及び環境変動によ

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるオキシチタニウムフタロシアニンのCuK α のX線回折パターンである。

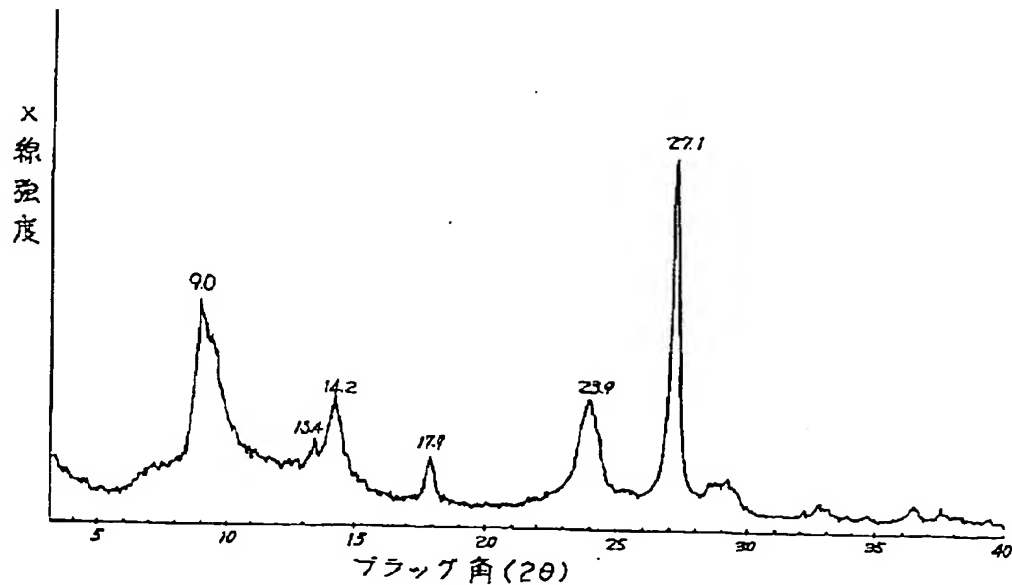
【図2】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカー

トリッジを用いる電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

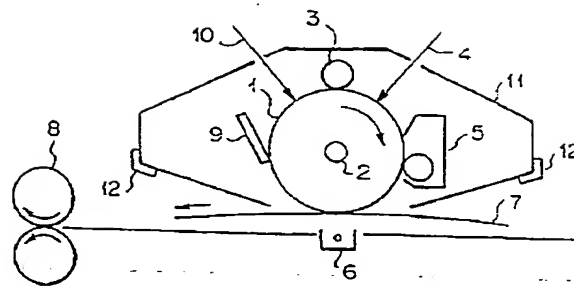
【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセスカートリッジ容器
- 12 案内手段

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H068 AA42 AA43 AA45 AA52 AA54
 BA39 BA57 BB54 BB69 CA29
 CA32 CA37 CA54 EA05 FA27
 2H071 BA04 BA13 DA06 DA08 DA09
 DA13 DA15

20